



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09266264 A**(43) Date of publication of application: **14.10.97**

(51) Int. Cl.

**C09D 5/10****B05D 7/14****C22C 21/00****C23F 11/00****C23F 13/00**(21) Application number: **08104125**(71) Applicant: **NIPPON LIGHT METAL CO LTD**(22) Date of filing: **29.03.96**(72) Inventor: **HANAZAKI MASAYUKI  
KOBAYASHI TATSUYUKI****(54) NON-CHROMIUM TYPE COATING  
COMPOSITION FOR PREVENTING CORROSION  
OF METAL**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition not affecting the environment, thereby enabling to reduce costs for treating waste fluids, and exhibiting excellent anticorrosive abilities even under environments filled with sulfur dioxide gas or sea salt particles by using a vanadium compound instead of a chromium compound.

**SOLUTION:** This non-chromium type coating composition containing (A) a vanadium compound in an amount of 1-10g (converted into metal vanadium) per liter of water, (B) a water-soluble fluoride compound in an amount of 0.1-5g (converted into fluoride ion) per liter of water, (C) one or more of zinc powder, aluminum powder and their alloy powder in an amount of 50-500g per liter of water, and (D) a glycol compound and/or a cellulose compound in an amount of 50-300g per liter of water,

and has a liquid pH of 3.0-7.0. The zinc powder is an Al alloy containing 50-90wt.% of Zn and preferably further containing one or more kinds of 0.1-5.0wt.% of Mg, 0.01-2.5wt.% of Mn, 0.01-0.5wt.% of Cr, 0.01-0.2wt.% of Ti, 0.005-0.5wt.% of Y and 0.005-0.5wt.% of Ce in a total amount of 0.005-10wt. %.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-268264

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/10	PR F		C 0 9 D 5/10	PR F
B 0 5 D 7/14			B 0 5 D 7/14	Z
C 2 2 C 21/00			C 2 2 C 21/00	Z
C 2 3 F 11/00			C 2 3 F 11/00	A
				F
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平8-104125	(71)出願人	000004743 日本軽金属株式会社 東京都品川区東品川二丁目2番20号
(22)出願日	平成8年(1996)3月29日	(72)発明者	花崎 昌幸 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社グループ技術センター内
		(72)発明者	小林 達由樹 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 日本軽金属株式会社グループ技術センター内
		(74)代理人	弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】 ノンクロム型金属防食用被覆組成物

(57)【要約】

【目的】 環境に対して有害なクロムイオンを溶出せず、クロム化合物の廃液処理の問題を生じない防食用金属被覆組成物を提供する。

【構成】 クロム化合物に替えてバナジウム化合物を含み、その他の主成分として、犠牲陽極としての亜鉛粉末、アルミニウム粉末及びこれらの合金粉末のいずれか単独又はこれら2以上の混合粉末、皮膜形成助剤としての水溶性フッ化物、グリコール類又は／及びセルロース類を含有することを特徴とする金属防食用被覆組成物。

【効果】 バナジウム化合物は溶出することがないため環境に悪影響を及ぼすことなく、亜硫酸ガスや海塩粒子を多く含む腐食性環境において耐久性のある防食皮膜を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水1リットルに対して、バナジウム化合物が金属V換算で1～10g、水溶性フッ化物がフッ素イオン換算で0.1～5g、亜鉛粉末、アルミニウム粉末、及びこれらの合金粉末のいずれか単独又はこれら2以上の混合粉末を50～500g、グリコール類又は/及びセルローズ類を50～300g含有し、液pHが \*

Mg: 0.1～5.0重量%、  
Cr: 0.01～0.5重量%、  
Y: 0.005～0.5重量%、  
La: 0.005～0.5重量%、  
In: 0.005～0.1重量%、  
Ga: 0.005～0.1重量%、  
Ca: 0.005～0.8重量%。

【請求項3】 アルミニウム粉末が、Al-1～10重量%Zn合金で以下の元素を下記の範囲で1種又は2種以上を総量として0.005～10重量%添加してなる ※

In: 0.005～0.1重量%、  
Ga: 0.005～0.1重量%、  
Ca: 0.005～0.8重量%。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属材料の表面に防食能を付与するノンクロム型防食用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】鉄鋼材、アルミニウム材等の金属は、大気中などの使用環境にあって、大気中の酸素や水分或いは水分に含まれる各種のイオンなどによって酸化、腐食されるため、各種のメッキを施したり、塗料や防錆剤を塗布してその表面を被覆するなどして保護する必要がある。連続した板状や押し製品に対しては、これらメッキや塗装による連続的被覆法が広く用いられているが、異種金属の部品と組み合わせられて使用される複雑形状の小物製品や、より劣悪な環境のもとで使用される金属物品、例えば、ボルト・ナット・ワッシャー類、建築用金属、各種自動車用部品、エアコンカバー、鉄道用レールクリップなどについては、連続的な工程による皮膜形成が困難であるため、種々の防錆法が試みられて来ている。すなわち、このような金属防食のための被覆用組成物として種々のものが知られているが、有力な防食法として、「無水クロム酸、犠牲陽極作用を有する亜鉛やアルミニウムなどの金属粉末、pH調整剤、グリコール類と水などの溶剤」からなる組成物を、これら、鉄鋼材やアルミニウム材製品に塗布するなどして、耐食性皮膜上に犠牲陽極粉末層が形成された二層構造の被覆を形成する方法（特公昭52-904号公報、特公昭53-19293号公報）が提案され、一定の効果をj得ている。これらの組成物は、被防食体より腐食電位的に卑である亜鉛やアルミニウムの有する犠牲陽極効果とクロム化合物による腐食抑制効果及びクロム化合物による鋼表面の不

\* 3. 0～7.0にあることを特徴とするノンクロム型金属防食用被覆組成物。

【請求項2】 亜鉛粉末が、Zn-50～90重量%Al合金であつて、下記の元素を以下の範囲で1種又は2種以上を総量として0.005～10重量%添加してなることを特徴とする請求項1記載のノンクロム型金属防食用被覆組成物。

Mn: 0.01～2.5重量%  
Ti: 0.01～0.2重量%  
Ce: 0.005～0.5重量%  
Sn: 0.01～0.5重量%  
Bi: 0.005～1.0重量%

※ことを特徴とする請求項1記載のノンクロム型金属防食用被覆組成物。

Sn: 0.01～0.5重量%  
Bi: 0.005～1.0重量%

★動態化効果などによって、鋼表面に優れた防食能を付与するといわれている。

【0003】しかしながら、これらの亜鉛粉末とクロム化合物を含む組成物による鋼材などの表面の防食皮膜は、亜硫酸ガスや海塩粒子或いは凍結防止剤としての食塩粒子などを多く含む環境下で短期的には比較的優れた防食能を発揮するものの、犠牲陽極作用による消耗以外に自己腐食作用による消耗も著しいため、やがて著しい発錆を見るようになり、長期的には防食能を維持できない。特に、亜硫酸ガスを多く含む環境下ではこのような防食皮膜の消耗が大きく、温泉地のような元来亜硫酸ガスの多い特定の地域のみならず、近年、産業活動の活性化やモータリゼーションの普及によって、工場地帯、交通渋滞地域や冬場に暖房用燃料の使用の多い寒冷地等でその大気中の亜硫酸ガスの濃度の高い地域が広がりつつあることから、より効果的な防食皮膜が望まれる。また、アルミニウム粉末を主体とする組成物による同様の防食皮膜は、アルミニウム粉末がアトマイズ法によるためその製造過程で金属粉末表面に厚い熱酸化皮膜が生成し、この酸化皮膜の保護作用のため却ってアルミニウムの溶解を妨害する結果、犠牲陽極効果を発揮することができず、素地金属に発錆することが明らかとなった。そしていずれにおいても、水溶性クロム化合物を使用しているため、大気中で使用される場合、表面が結露したり、雨水などで濡れることにより、使用環境中にクロムイオンが溶出してくるため、人体に有害な6価クロムによる汚染が生じて公害対策上の問題となったり、あるいはまた、製造工場においても処理液の廃液処理費の増大という大きな問題を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、このような問題を解消すべく鋭意研究を重ねた結果、海塩粒子の多い環境や硫黄化合物の多い環境のような腐食性の条件の異なる幅広い環境においても防食効果を発揮でき、ケムフリで使用環境の汚染を引き起こすことのない金属防食用組成物を見い出して本発明に至ったものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、その目的を達成するため、従来の6価クロムに替えてバナジウム化合物を使用し、亜鉛粉末、アルミニウム粉末または亜鉛-アルミニウム合金粉末のいずれか種または2種以上の組合せ及び皮膜形成助剤としてフッ酸または水溶性フッ化物を用いることにより基材表面に対する防食皮膜の密着性を向上するものであり、具体的には、金属防食用被覆組成物を、水1リットルに対して、バナジウム化合物が金属V換算で1~10g、水溶性フッ化物がフッ素イオン換算で0.1~5g、亜鉛粉末、アルミニウム粉末、又は亜鉛-アルミニウム合金粉末のいずれか1種はこれら2種以上の混合粉末を50~500g、グリコール類又は/及びセルロース類を50~300g含有し、液pHを3.0~7.0とすることを特徴とするものである。

【0006】本発明の防食被覆組成物中に含まれるバナジウム化合物は、金属が水と反応して水和酸化物となることを抑制し、金属基材の耐食性を向上させる。また、亜鉛、アルミニウム及びこれらの合金粉末との間に充填されて金属基材との密着性に寄与する。このバナジウム化合物の作用は、クロム化合物に匹敵し、しかも有害な水溶性の溶出物を生じることがない。また、他の主成分である、亜鉛、アルミニウム及びその合金粉末は金属基材に対して、バナジウム化合物に結合されてその表面を密に覆う皮膜となって直接大気に接触しないよう遮断し、同時に犠牲陽極作用を有して、防食作用に大きく寄与する。ここで粉末とは適宜の球状粒子やフレーク状粉末のいずれでもよいが、特に、フレーク状粉末状態であると、フレークが層状に積層して密に金属基材状を覆うためその遮断効果大きい。

【0007】亜鉛及びアルミニウム粉末それぞれの単独あるいは混合粉末でもよいが、亜鉛-アルミニウム合金粉末とすると一層その防食効果を発揮することができる。このような合金化によって、純アルミニウム粉末におけるような犠牲陽極作用を阻害する厚い酸化皮膜による保護作用を制御し、亜鉛粉末の数倍~十数倍といわれる優れた犠牲陽極効果を発揮せしめることができる。このようにして、これらの金属または合金粉末は、金属素地に腐食要因となる電解質が到達すると犠牲陽極として作用し、防食作用を発揮するものである。これら亜鉛-アルミニウム合金粉末を使用する場合、所要の犠牲陽極作用と防食作用期間とを考慮して、亜鉛及びアルミニウ

ムをそれぞれ1~99重量%の範囲で選定すればよい。尚、亜鉛粉末とアルミニウム粉末とを混合して使用した場合には、生成皮膜が白色化して亜鉛粉末側が優先して犠牲陽極効果を発揮するように作用する。

【0008】亜鉛粉末の場合、純亜鉛及び1~99重量%のアルミニウムを含む合金として用いることができるが、アルミニウムが50%以上の合金の場合は亜鉛の選択的溶解が生じて消耗し、長期の防食作用を持続できなくなるため、各種の合金元素を添加してそのカソード反応を抑制することが望ましい。これらの粉末の粒径は通常、分散性から40μm以下とすることが好ましい。これ以上の大きさとなると、沈降して分離しやすくなり、金属基材への均一な皮膜形成が困難となる。

【0009】すなわち、Zn-50~90重量%A1合金の場合、腐食性環境下において亜鉛の選択的溶解が生じて犠牲陽極としての寿命が短くなるが、次のような合金元素の1種又は2種以上を個別的には以下の組成範囲で、又、総量として0.005~10重量%添加することによって、このようなカソード反応を抑制して長期間に亘る防食作用を持続させることができる。

Mg: 0.1~5.0重量%、望ましくは0.5~3.0重量%

Mn: 0.01~2.5重量%、望ましくは0.05~2.2重量%

Cr: 0.01~0.5重量%、望ましくは0.03~0.35重量%

Ti: 0.01~0.2重量%、望ましくは0.01~0.2重量%

Y: 0.005~0.5重量%、望ましくは0.01~0.3重量%

Ce: 0.005~0.5重量%、望ましくは0.01~0.3重量%

La: 0.005~0.5重量%、望ましくは0.01~0.3重量%

In: 0.005~0.1重量%、望ましくは0.01~0.05重量%

Ga: 0.005~0.1重量%、望ましくは0.01~0.05重量%

Sn: 0.01~0.5重量%、望ましくは0.02~0.35重量%

Bi: 0.005~1.0重量%、望ましくは0.01~0.8重量%

Ca: 0.005~0.8重量%、望ましくは0.01~0.6重量%

いずれもこれらの下限値以下ではその効果が小さく、上限値以上ではその効果が飽和するのみでなく、却って合金粉末の自己腐食を促進する結果となって好ましくない。

【0010】更に、この場合のMg、Mn、Cr、Ti、Y、Ce、Laの作用及び影響については、以下の

通りである。マグネシウムは、合金粉末自体の自然電位を卑に移行させ、被防食体との電位差を大きくして合金粉末の犠牲陽極効果を有効に発揮させると共に、海塩粒子の存在下での粉末自体の耐食性を向上させる。上限値以上ではその効果が飽和するのみでなく、却って合金を溶製して粉末化する際にマグネシウム酸化物によるスラッジが多くなり、望ましくない。マンガンは合金粉末のカソード反応を抑制するため、犠牲陽極としての性能を保ちつつ、粉末自体の溶け出し速度が遅くなり、被防食体に対する防食能を持続する効果を有する。また、鉄系の金属間化合物を無害化する効果を有するため合金粉末の自己腐食を軽減する。下限値以下ではその効果が小さく、上限値以上ではその効果が飽和するばかりでなく、金属間化合物の析出が起こり却って犠牲陽極効果を低くさせる。クロム及びチタンは合金粉末のカソード反応を抑制するため、犠牲陽極としての性能を保ちつつ、粉末自体の溶出速度が遅くなり、被防食体に対する防食能を持続する効果を有する。また、鉄系の金属間化合物を無害化する効果を有するため合金粉末の自己腐食を軽減する。下限値以下ではその効果が小さく、上限値以上ではその効果が飽和するばかりでなく、巨大金属間化合物の析出が起こり却って自己腐食が増大する。イットリウム、セリウム及びランタンは合金粉末中の結晶密度を緻密にし、また、その塩化物は腐食抑制作用を有するため、合金粉末の耐食性を向上させる。

【0011】また、アルミニウム主体のAl-1~10重量%Zn合金の場合には、アルミニウム合金の表面に生成して犠牲陽極作用を阻害する酸化皮膜の生成を防止することから以下の低融点金属の添加が特に有効であって、その各々の添加量の範囲は以下のとおりであり、その添加総量は0.005~10重量%とする。

Ln: 0.005~0.1重量%、望ましくは、0.01~0.05重量%

Ga: 0.005~0.1重量%、望ましくは、0.01~0.05重量%

Sn: 0.01~0.5重量%、望ましくは、0.02~0.35重量%

Bi: 0.005~1.0重量%、望ましくは、0.01~0.8重量%

Ca: 0.005~0.8重量%、望ましくは、0.01~0.6重量%

いずれもこれらの下限値以下ではその効果が小さく、上記範囲にあるときにはアトマイズ法で調製しても酸化皮膜のない粉末が得られると共に粉末自体の孔食電位が十分に卑なレベル、例えば-1000~-1100mV vs SCE (3.5%NaCl水溶液) レベルに達し、又、上限値以上ではその効果が飽和するのみでなく、却って合金粉末の自己腐食を促進する結果となって好ましくない。尚、これらの合金元素は、前述のZn-50~90%Al合金に添加する場合にも、同様な効果

を発揮するものである。これらの添加粉末の中、亜鉛及びZn-50~90%Al合金粉末を添加したものは、鉄製、アルミニウム製のいずれの製品にも好適であり、Al-1~10%Zn合金粉末を添加するものは、鉄製品に適用されるとき好適な効果が得られる。犠牲陽極粉末の配合量は、50~500g/l、好ましくは100~400g/lであり、配合量の多少によって、皮膜の膜厚や付着性にも影響があり、環境の遮断効果や犠牲陽極効果を確保する上から下限値以上とする必要があるが、上限値以上としても格別それに見合った効果を発揮しない。

【0012】バナジウム化合物は、金属粉末の結合材となって金属基体表面に金属粉末を含む被覆層を形成し、防食作用を呈する密着性に優れた皮膜を金属表面に形成する成分である。該結合層はある程度の導電性を有し、又、バナジジン酸イオンが腐食抑制作用を有する。使用可能なバナジウム化合物は、オキシ塩化バナジル、塩化バナジル、バナジジン酸カリウム、バナジジン酸ナトリウム、バナジジン酸カリウム或いは過酸化水素水で溶解させた五酸化バナジウム等を使用することもできる。また、金属バナジウムを硝酸、フッ酸などの酸液に溶解し、過剰の酸を揮散させたものでもよい。本発明の金属防食用被覆組成物中のバナジウム化合物の量は、金属V換算で1~10g/l、好ましくは2~8g/l含有する。バナジウム化合物の含有量が1g/lより少ないと金属粉末の結合材としての作用が十分現れず、形成された皮膜の密着性、耐食性が不十分である。バナジウム化合物の添加作用は、10g/l程度で飽和し、それ以上添加しても増量に見合った効果は得られない。

【0013】皮膜形成助剤として含まれる水溶性フッ化物は、基材表面をエッチングすることによって該防食皮膜の密着性を向上させると共に、基材金属及び防食金属粉末とバナジウム化合物との反応生成物を主体とする皮膜を形成してこれにより、良好な耐食性を付与する作用を呈する。その詳細なメカニズムは不明であるが、水溶性フッ化物がバナジウム化合物と協働的に基体金属に作用すると共に、初期段階で被覆防食金属粉に軽度の溶解作用を与え、基材との密着性向上に寄与すると推察される。また、基材金属に薄く緻密なフッ化物皮膜の形成が起こると考えられる。使用可能な水溶性フッ化物としてフッ酸、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ケイ素酸等がある。フッ化物に由来するF<sup>-</sup>イオンは、0.1~5g/lとするのが適当で、0.1g/l未満であると、基材金属表面のエッチング作用、不動態化作用等が不足し、被覆金属層との密着性の向上あるいは耐食性の向上が見られず、逆に5g/lを越えると金属表面がエッチング過剰になり防食被覆金属層の均一性が損なわれるため、0.5~4g/lの範囲がより好ましい。

【0014】本発明の組成において、犠牲陽極粉末の分

散剤並びに液の増粘剤として作用するグリコール類は、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等が適用され、ポリビニルアルコールやジアセトンアルコールも同等に適用できる。また、セルロース類としては、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、ヒドロキシエチルセルロース等が適用される。それらのグリコール類及びセルロース類は、1種または2種以上組合せて総量として50～300g/l、好ましくは100～250g/lの配合量とされる。50g/l未満では添加効果が不十分であり、300g/l以上添加すると生成皮膜の硬化が不十分となり耐久性が劣化するので好ましくない。

【0015】本発明において使用されるpH調整剤は混合物のpHを3.0～7.0の間に調整し、金属粉末と液中の酸類が急激に反応して防食皮膜の密着性や均一性が阻害されるのを防止するために使用されるもので、慣用的にはカルシウム、マグネシウム及び亜鉛の酸化物及び水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水酸化物から選ばれる。バナジウム化合物及びフッ化物の含有量から決定される液のpHが強酸性でない場合には使用しなくてもよい。これらの物質は、本発明の組成物が金属基体表面に塗布されて加熱され、被覆膜を形成する途上において徐々に揮発して溶剤の沸騰的揮発を防止して均一な防食被覆層の形成を容易にする。

【0016】また、金属粉末入り皮膜の形成される際の均一分散性を確保するため、適宜の界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸等のアニオン系界面活性剤が使用される。これらの金属防食用組成物を調製する際、金属粉末とフッ化物とが当初接触して反応するのを避けるため、金属粉末をグリコール類に混合した第1液とバナジウム化合物、フッ化物及び水との第2液を調製して保管後、これらを使用時に混合・攪拌して調製する方式が好ましい。金属表面に対する塗布量は、乾燥固形物基準で1g/m<sup>2</sup>以上、好ましくは1.4～5g/m<sup>2</sup>の皮膜が形成される量に設定される。塗布手段としては、被処理材の製品形状に応じて、ロール塗り、刷毛塗り、浸漬法及びスプレー法等が使用される。

【0017】該防食被覆組成物が塗布された金属表面は、温度60～350℃、好ましくは80～320℃の温度範囲に3秒～30分間保持することによって乾燥する。この温度範囲で乾燥温度を高く設定すると、短時間で乾燥を完了させることができる。例えば、280℃以上の高温では3～30秒の短い乾燥時間で良い。乾燥後の金属表面に、防食皮膜が形成される。防食皮膜の付着量は、耐食性、耐久性等について所与の特性を得る上か

ら、1g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。付着量が1g/m<sup>2</sup>以下であると、金属表面に十分な防食性が付与されない。また、金属表面に対する密着性も低下する。

#### 【0018】

【実施の態様】本発明のノンクロム型金属防食用被覆組成物は素地金属に対する長期防食作用を目的とするものであるから、以下のような耐食性評価試験を行い、その防食性能を評価した。従来の金属防食用被覆組成物における技術的問題点は、前述のように水溶性クロム酸化合物による環境汚染のほかに、長期耐食性に劣ること、特に亜硫酸ガスを多く含む環境、例えば冬の暖房により亜硫酸ガス濃度の増加する寒冷地、大気中亜硫酸ガスの多い温泉地、工場排出ガスや自動車からの排ガスに起因する大気汚染物質の滞留の著しい工業地等での耐食性の低下である。そこで、促進腐食試験方法として、35℃の硫酸酸性(pH3)5%NaCl水溶液に10分間浸漬した後、50分間室温乾燥するサイクルを1サイクルとする食塩水交互浸漬試験を以下の実施例及び比較例について実施した。そして金属基材に起因する腐食生成物の発生する期間を調査した。

#### 【0019】実施例1

金属亜鉛フレーク(厚み0.1～0.3μm、最長部の平均長さが約1.5μm)60重量部を、平均分子量#400のポリエチレングリコールに分散させて全量を100重量部とする(これを第1液とする)。別に23.0g/lのバナジン酸アンモニウムと2.2g/lのフッ酸を脱イオン水に溶解した液を用意する(これを第2液とする)。第1液を、第2液中に攪拌・混合した。この溶液中ではバナジウム化合物濃度はバナジン換算で0.5重量%、又、フッ化物濃度はフッ素換算で0.1重量%となる。該組成中に添加されたポリエチレングリコールが非イオン性界面活性剤の作用を合わせ持つことから界面活性剤は取って追加しなかった。また、該組成液中のpHは4を呈したため、pH調整剤は使用しなかった。耐水研磨紙で#600まで研磨した後、アセトン脱脂した厚さ1mmの鋼板(SPCC)にバーコーターで、形成皮膜が1μmの均一膜厚になるように該混合溶液を塗布した。その後、電気加熱式熱風循環炉中で280℃に達してから同温度で3分間加熱してから、室温で放置した。同様に亜鉛粉末に替えて、ほぼ同一形状のフレーク体であるアルミニウム粉末、亜鉛粉末70%：アルミニウム粉末30%の混合比を有する粉末、亜鉛-アルミニウム合金(1～99%亜鉛)残部はアルミニウム粉末、及び亜鉛-アルミニウム基合金にMg、In、Sn、Bi、Ca、Mn、Cr、Yi、Y、Ce、Laなどを添加した合金粉末を使用した場合について、同様の処理を施して、これらの金属・合金粉末の耐食性に与える影響について上記促進腐食試験によって調査を実施した。供試した粉末合金組成と耐食試験結果を表1に示す。併せて比較例として、金属亜鉛フレーク60重

量部をノニオン系界面活性剤を加えたジエチレングリコールに分散して100重量部とした第1液と、5%無水クロム酸と1.72%の酸化カルシウムを添加した第2液を混合した従来法であるクロム化合物を含む防食被覆 \*

\* 組成物を塗布したSPCC材の耐食性評価試験結果を併記した。

【0020】

表1 被覆防食組成物中の合金粉末組成とSPCC材との関係

番号	Al	Zn	その他の添加元素 (重量%) Mg, In, Ga, Sn, Bi, Ca, Mn, Cr, Ti, Y, Ce, La	腐食試験 (hrs)
1	100	—	— — — — — — — —	48
2	—	100	— — — — — — — —	72
3	100%Zn を70%、100%Alを30% の混合粉末			60
4	1.0	99.0	— — — — — — — —	168
5	7.0	93.0	— — — — — — — —	720
6	50.0	50.0	— — — — — — — —	528
7	95.0	5.0	— — — — — — — —	336
8	99.0	1.0	— — — — — — — —	120
9	残部	1.0	Mg:2.0 — — — — — —	192
10	残部	1.0	In:0.02 — — — — — —	720以上
11	残部	1.0	Ga:0.02 — — — — — —	720以上
12	残部	1.0	Sn:0.02 — — — — — —	720以上
13	残部	1.0	Bi:0.02 — — — — — —	720以上
14	残部	1.0	Ca:0.02 — — — — — —	720以上
15	残部	1.0	Mn:1.0 — — — — — —	120
16	残部	1.0	Cr:0.15 — — — — — —	132
17	残部	1.0	Ti:0.15 — — — — — —	132
18	残部	1.0	Y:0.05 — — — — — —	192
19	残部	1.0	Ce:0.05 — — — — — —	192
20	残部	1.0	La:0.05 — — — — — —	192
21	残部	5.0	Mg:2.0, In:0.02 — — — — —	720以上
22	残部	5.0	Ga:0.02, Mn:0.5 — — — — —	720以上
23	残部	5.0	Sn:0.02, Cr:0.15 — — — — —	720以上
24	残部	5.0	Bi:0.02, Ti:0.15 — — — — —	720以上
25	残部	5.0	Ca:0.02, Y:0.05 — — — — —	720以上
26	残部	5.0	Mg:2.0, In:0.02, Ce:0.05 — — —	720以上
27	残部	5.0	Ga:0.02, Cr:0.15, La:0.05 — —	720以上
28	残部	5.0	Mg:1.0, In:0.01, Ga:0.01, Mn:0.3, Ti:0.15, Y:0.05, Ce:0.05, La:0.05	720以上
29	7.0	残部	Mg:2.0, In:0.02, — — — — —	720以上
30	7.0	残部	Ga:0.02, Mn:0.5 — — — — —	720以上

【0021】

表1 (続き)

	番号	Al	Zn	その他の添加元素 (重量%) Mg, In, Ga, Sn, Bi, Ca, Mn, Cr, Ti, Y, Ce, La	腐食試験 (hrs)
実施例・ 続き	31	7.0	残部	Sn:0.02, Cr:0.15	720 以上
	32	7.0	残部	Bi:0.02, Ti:0.15	720 以上
	33	7.0	残部	Ca:0.02, Ti:0.05	720 以上
	34	7.0	残部	Mg:2.0, In:0.02, Ce:0.05	720 以上
	35	7.0	残部	Ca:0.02, Cr:0.15, La:0.05	720 以上
	36	7.0	残部	Mg:1.0, In:0.01, Ga:0.01, Mn:0.3, Ti:0.15, Y:0.05, Ce:0.05, La:0.05	624
	37	1.0	残部	Mg:2.0, In:0.02	552
	38	1.0	残部	Ga:0.02, Mn:0.5	552
	39	1.0	残部	Sn:0.02, Cr:0.15	528
	40	1.0	残部	Bi:0.02, Ti:0.15	528
	41	1.0	残部	Ca:0.02, Y:0.05	552
	42	1.0	残部	Mg:2.0, In:0.02, Ce:0.05	552
	43	1.0	残部	Ga:0.02, Cr:0.15, La:0.05	552
	44	1.0	残部	Mg:1.0, In:0.01, Ga:0.01, Mn:0.3, Ti:0.15, Y:0.05, Ce:0.05, La:0.05	576
比較例	45	—	100	— — — — — — — — — —	24
	46	100	—	— — — — — — — — — —	16
	47	100%Znを70%, 100%Alを30%の混合粉末			20

(注) 腐食試験：促進腐食試験での赤錆発生時間

実施例：バナジン酸アンモニウム：5g/l

フッ酸 (F換算)：1g/l

比較例：無水クロム酸 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)：10g/l

【0022】表1の試験番号1～3に示されるように、比較例と同一粉末を使用しても、バナジン酸アンモニウムとフッ酸が添加された場合には、クロム化合物と同等以上の耐食性を有することが分かる。また、アルミニウム-亜鉛合金化することによって試験番号4～44に示されるようにSPCC材の赤錆発生に至るまでの時間が著しく延長され、優れた腐食抑制効果が発揮されることが確認された。

## 【0023】実施例2

バナジン酸塩、フッ酸を含有する防食用組成物は、表1から見ても基材に対する防食能が優れた皮膜を形成することが分かる。ここではバナジウム塩濃度、フッ酸濃度が防食能に与える影響を調査した。実施例1の方法と同様な方法でSPCC鋼材に防食被覆を形成した。すなわち、1%Al-99%Zn合金のフレーク (厚み0.1～0.3μm、最長部の平均長さが約1.5μm) 60重量部を、0.3重量部のノニオン系界面活性剤 (ノイゲンHC：第一工業薬品) を添加したプロピレングリコールに分散させて全量を100重量部とする (これを第1液とする)。別に、バナジン酸アンモニウム添加量0.5、1、10、15g/lの4種、あるいは5g/lの五酸化バナジウム (いずれもV換算値)、及び金属 \*

\* バナジウムを硝酸で溶解し、10g/lの濃度に調整したもの、更に0.5g/l、1g/l、5g/l及び10g/lのフッ酸、2g/lのフッ化ナトリウム、2g/lのフッ化カリウム (いずれもF換算値) を脱イオン水に溶解した液に酸化カルシウムを加え、pHを4に調整した液を用意する (これを第2液とする)。第1液を、第2液中に攪拌・混合して得られた混合液を、耐水研磨紙で#600まで研磨した後、アセトン脱脂した厚さ1mmの鋼板 (SPCC) にバーコーターで形成皮膜が1μmの均一膜厚になるように塗布した。その後、電気加熱式熱風循環炉中で280℃に達してから同温度で3分間加熱保持して後、室温で放置した。なお、五酸化バナジウムを使用したものは、五酸化バナジウムが水に難溶性であり、そのままでは使用できないが、希過酸化水素水に溶解することを利用し、第2液の一部を調製した。すなわち、五酸化バナジウムを水に懸濁させた後、30%過酸化水素溶液を加え、常温で攪拌することにより溶解させた。このようにして調製された液はpH1.9で橙色を呈していた。供試した防食組成物液組成とSPCC材に対する耐食試験結果を表2に示す。

## 【0024】



表2 S P C C の耐食性に及ぼすバナジウム化合物及びフッ化物濃度の影響

	番号	液中主要成分 (g/l)				腐食時間 (hrs)
		バナジウム化合物		フッ化物		
		種類	V添加量	種類	F添加量	
実施例	48	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1.1	フッ酸	1.1	120
	49	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	10.1	フッ酸	1.1	168
	50	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	1.1	フッ酸	5.0	96
	51	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	10.0	フッ酸	5.0	192
	52	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9	フッ酸	1.1	168
	53	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9	フッ酸	5.0	180
	54	金属VをHNO <sub>3</sub> で溶解	10	フッ酸	1.1	144
	55	金属VをHNO <sub>3</sub> で溶解	10	フッ酸	5.0	144
	56	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	10.0	フッ化ナトリウム	4.5	192
比較例	57	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	10.0	フッ化カリウム	5.0	192
	58	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	0.5	フッ酸	1.1	36
	59	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	16	フッ酸	1.1	168
	60	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5.3	フッ酸	0.5	36
	61	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5.3	フッ酸	1.1	24
	62	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5.3	フッ化ナトリウム	1.1	30
	63	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	5.3	フッ化カリウム	1.5	30

(注) 腐食時間：硫酸酸性食塩水交互浸漬試験による錆発生までの時間 (hrs)

【0025】表2の試験番号48～51に示されるように、V含有量及びフッ素含有量の上限値、下限値の組成であっても、表1の水溶性クロム化合物を使用した比較例である試験番号45～47よりも優れた基材防食能を示すことが明らかである。また、他のバナジウム塩を用いた試験番号52～57も、バナジン酸アンモニウムを用いた場合と遜色ない防食能を示す。試験番号58～63に示されるバナジウム化合物、フッ化物濃度範囲から外れた組成では、例えばアルミニウム-亜鉛合金粉末を使用したとしても、著しい防食能改善効果が認められない。表1及び表2のデータから、アルミニウム-亜鉛合金粉末、バナジウム化合物及びフッ化物を含有する防食用組成物がSPCC鋼材に対して優れた防食皮膜を形成することが分かる。

#### 【0026】実施例3

以下では、該防食用組成物皮膜が代表的なステンレス鋼材料であるSUS304及びアルミニウムダイカスト合金中で最も耐食性の劣る汎用合金のひとつであるADC12合金の防食能改善にどのように寄与するか調査した。金属フレーク（厚み0.1～0.3μm、最長部の

\* 平均長さが約1.5μm）60重量部を平均分子量#4

- 30 00のポリエチレングリコールに分散させて全量を100重量部とする（これを第1液とする。）。別に23.0g/lのバナジン酸アンモニウムと2.2g/lのフッ酸を脱イオン水に溶解した溶液を用意する（これを第2液とする。）。第1液を、第2液中に攪拌・混合し、バナジウム化合物濃度が金属V換算で0.5重量%、フッ化物濃度がフッ素換算で0.1重量%となるようにした。該組成中に添加されたポリエチレングリコールが非イオン性界面活性剤の作用を合わせ持つことから界面活性剤は敢えて添加しなかった。また、該組成液のpHは4を呈したため、pH調整剤を使用しなかった。耐水研磨紙で#600まで研磨した後、アセトン脱脂した厚さ1mmのステンレス鋼（SUS304）、並びに3mm厚さのアルミニウムダイカスト合金（ADC12）基材にパーコーターで、形成皮膜が1μmの均一厚さになるように該混合溶液を塗布した。その後、電気加熱式熱風循環炉で280℃に達してから同温度で3分間加熱保持して後、室温で放冷した。同様に亜鉛-アルミニウム合金粉末及び亜鉛-アルミニウム基合金にMg、Inなどを添加した合金粉末を使用した場合について、それぞれ同様の処理を施して金属・合金粉末成分の耐食性に与え

る影響について前記促進腐食試験によって調査を実施し \* 【0027】

た。その結果を表3に示す。 \*

表3 被覆防食皮膜によるステンレス鋼及びADC12合金の耐食性評価結果

	番 号	基 材  材 質	防食被覆組成物の構成				腐食時間  (hrs)	
			金属粉末組成					添 加 剤  (g/l)
			A l	Z n	M g	I n		
実 施 例	65	SUS304	—	100	—	—	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> (5g/l) (V換算)  フッ化物 (1g/l) (F換算)	3 3 6
	66		7.0	残部	—	—		> 7 2 0
	67		残部	5.0	5.0	2.0		> 7 2 0
	68	ADC12	—	100	—	—	3 3 6	
	69		7.0	残部	—	—	> 7 2 0	
	70		残部	5.0	2.0	0.02	> 7 2 0	
比 較 例	71	SUS304	—	100	—	—	無水クロム酸 (10g/l) (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 換算)	1 6 8
	72	ADC12	—	100	—	—		1 6 8
	73	SUS304	無処理 (裸) 材					< 1
	74	ADC12	無処理 (裸) 材					< 1

腐食時間：促進腐食試験による腐食生成物発生時間 (hrs)

【0028】表3の試験番号65～70に示されるように、比較例の試験番号71～72に比較して、該防食被覆によりその腐食生成物発生までの時間は長くなり、著しい防食能の向上が認められる。なお、この試験条件では、ステンレス鋼材SUS304及びアルミニウムダイカスト合金のADC12合金の無処理材は極めて短期間に発錆する。そして、従来型のクロム化合物を含む防食処理の場合は、SPCC鋼材に対する場合と比較して発錆までの期間が長くなるが、これはこれらの基材の耐食性がSPCC鋼材に比して良好なためと推察されるが、バナジウム化合物とフッ化物を含む防食被覆には及ばな ※

※い。

【0029】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明によれば、クロム化合物に替わって使用するバナジウム化合物は皮膜形成後は不溶性で使用環境に溶出することがないため環境に悪影響を及ぼすことがなく、また、クロム化合物を使用しないため、六価クロムに関する廃液処理の問題がなく、廃液処理コストの低減が可能である。更に、亜鉛粉末、アルミニウム粉末及び亜鉛-アルミニウム合金粉末を使用環境及び適用対象金属基材に応じて単独あるいは組合せて適用することにより、亜硫酸ガスや海塩粒子の多い環境下において優れた防食能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C23F 13/00

識別記号

庁内整理番号

F I

C23F 13/00

技術表示箇所

C